

10/512410

10 Rec'd PCT

PCT/JP 03/05210

日本国特許庁

25 OCT 2004

JAPAN PATENT OFFICE

23.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 2月 4日

REC'D 20 JUN 2003

出願番号

Application Number:

特願2003-026606

WIPO

PCT

[ST.10/C]:

[JP 2003-026606]

出願人

Applicant(s):

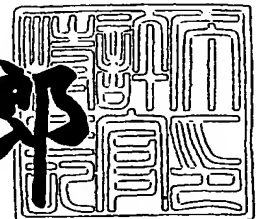
旭化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3042146

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030152

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 12/08

【発明の名称】 ブロック共重合体及びその組成物

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式
会社内

【氏名】 星 進

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式
会社内

【氏名】 毛利 政博

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-123510

【出願日】 平成14年 4月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102570

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブロック共重合体及びその組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が10～85重量%で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素ブロックの40～80重量%が分子量35000以下であるブロック共重合体。

【請求項2】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体が、

- 1) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体
(成分1) 10～90重量部、
- 2) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体
(成分2) 90～10重量部、

からなるブロック共重合体混合物（但し、成分1と成分2の合計量は100重量部）である請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項3】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体が、

- 3) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～15

0000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体
(成分1) 10～90重量部、

- 4) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体(成分3) 90～10重量部、

からなるブロック共重合体混合物(但し、成分1と成分3の合計量は100重量部)である請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項4】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体が、

- 5) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体(成分4) 10～90重量部、

- 6) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体(成分2) 90～10重量部、

からなるブロック共重合体混合物(但し、成分4と成分2の合計量は100重量部)である請求項1に記載のブロック共重合体。

【請求項5】 ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～15000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する請求項1～4のいずれかに記載のブロック共重合体。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかのブロック共重合体を延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%、延伸方向における引張弾性率が7000～30000Kg/cm²である熱収縮性フィルム。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかのブロック共重合体(I)と、スチレン

系樹脂 (I I) とからなり、(I) と (I I) の重量比が 99/1 ~ 20/80 であるブロック共重合体組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 5 のいずれかのブロック共重合体 (I) と、スチレン系樹脂 (I I) とからなり、(I) と (I I) の重量比が 99/1 ~ 20/80 であるブロック共重合体組成物を延伸してなり、延伸方向における 65℃ の熱収縮率が 5 ~ 60 %、延伸方向における引張弾性率が 7000 ~ 30000 Kg/cm² である熱収縮性フィルム。

【請求項 9】 スチレン系樹脂 (I I) が脂肪族不飽和カルボン酸エステル・スチレン共重合体である請求項 7 及び請求項 8 のいずれかの熱収縮性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性に優れた熱収縮性フィルムに適したブロック共重合体及びその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性等の特性を利用して射出成形用途、シート、フィルム等の押し出し成形用途等に使用されている。とりわけビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂を用いた熱収縮性フィルムは、従来使用されている塩化ビニル樹脂の残留モノマーや可塑剤の残留及び焼却時の塩化水素の発生の問題もないため、食品包装やキャップシール、ラベル等に利用されている。熱収縮性フィルムに必要な特性として自然収縮性、低温収縮性、透明性、機械強度、包装機械適性等の要求がある。これまで、これらの特性の向上と良好な物性バランスを得るため種々の検討がなされてきた。

【0003】

例えば下記文献 1 には熱収縮性を改良するため、スチレン・ブタジエンブロック共重合体を融点範囲内で余熱した後、延伸して熱収縮フィルムの製造方法が開示されている。下記文献 2 には収縮特性を改良するため、スチレン・ブタジエン

ブロック共重合体の2軸延伸フィルムに特定の配向緩和応力を保持させたスチレン系樹脂収縮フィルムが開示されている。

下記文献3には機械特性、光学特性、延伸特性及び耐クラック特性等に優れる組成物を得るため、脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体含有量が5～80重量%で、ピカット軟化点が90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物が開示されている。

【0004】

下記文献4には収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体のセグメントに特定のT_gを有する熱収縮性フィルムが開示されている。下記文献5には収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、特定構造のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体の組成物からなる熱収縮性フィルムが開示されている。

【0005】

下記文献6には低温収縮性、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性等に優れる収縮フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素含有量が95～20重量%で、ピカット軟化点が90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物を延伸した低温収縮性フィルムが開示されている。

【0006】

下記文献7には室温での自然収縮性を改良するため、スチレン系炭化水素と共役ジエン炭化水素からなるブロック共重合体とスチレン系炭化水素を含有した特定T_gのランダム共重合体の組成物からなるポリスチレン系熱収縮フィルムが開示されている。下記文献8にはフィルムの経時安定性と耐衝撃性に優れた透明性熱収縮性フィルムを得るため、ピカット軟化点が105℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物で、特定の熱収縮力を特徴とする熱収縮性硬質フィルムが開示されている。

【0007】

下記文献9には透明性、剛性及び低温面衝撃性をバランスさせた組成物を得るため、特定構造と分子量分布を有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体とビニル芳香族炭化水素-（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂との組成物が開示されている。下記文献10には透明性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物を得るため、特定構造のビニル芳香族炭化水素ブロックビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体ブロックを有するブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルの共重合体を含む透明高強度樹脂組成物が開示されている。

【0008】

しかしながら、これらのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体又は該ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体の組成物は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性のバランスが十分ではなく、これらの文献にはそれらを改良する方法に関して開示されておらず、依然として市場での問題点が指摘されている。

【0009】

【特許文献1】

特開昭57-34921号公報

【特許文献2】

特開昭58-108112号公報

【特許文献3】

特開昭59-221348号公報

【特許文献4】

特開昭60-224520号公報

【特許文献5】

特開昭60-224522号公報

【特許文献6】

特開昭61-25819号公報

【特許文献7】

特開平4-52129号公報

【特許文献8】

特開平5-104630号公報

【特許文献9】

特開平6-220278号公報

【特許文献10】

特開平7-216187号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れた熱収縮性フィルムに適したブロック共重合体及びその組成物の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のブロック共重合体を見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、

〔1〕 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が10～85重量%で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素ブロックの40～80重量%が分子量35000以下であるブロック共重合体。

〔2〕 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体が、

- 1) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体

(成分1) 10～90重量部、

- 2) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体

(成分2) 90～10重量部、

からなるブロック共重合体混合物(但し、成分1と成分2の合計量は100重量部)である前記[1]記載のブロック共重合体。

[3] ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体が、

- 3) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体

(成分1) 10～90重量部、

- 4) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体(成分3) 90～10重量部、

からなるブロック共重合体混合物(但し、成分1と成分3の合計量は100重量部)である前記[1]記載のブロック共重合体。

[4] ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体が、

- 5) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体(成分4) 10～90重量部、

- 6) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であるブロック共重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が500

0～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有するブロック共重合体

(成分2) 90～10重量部、

からなるブロック共重合体混合物(但し、成分4と成分2の合計量は100重量部)である前記[1]記載のブロック共重合体。

[5] [ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～15000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する前記[1]～[4]のいずれかに記載のブロック共重合体。

[6] 前記[1]～[5]のいずれかに記載のブロック共重合体を延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%、延伸方向における引張弾性率が7000～30000 Kg/cm²である熱収縮性フィルム。

[7] 前記[1]～[5]のいずれかに記載のブロック共重合体(I)と、スチレン系樹脂(II)とからなり、(I)と(II)の重量比が99/1～20/80であるブロック共重合体組成物。

[8] 前記[1]～[5]のいずれかに記載のブロック共重合体(I)と、スチレン系樹脂(II)とからなり、(I)と(II)の重量比が99/1～20/80であるブロック共重合体組成物を延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%、延伸方向における引張弾性率が7000～30000 Kg/cm²である熱収縮性フィルム。

[9] スチレン系樹脂(II)が脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体である前記[7]及び[8]のいずれかに記載の熱収縮性フィルムに関する。

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比は65/35～85/15、好ましくは70/30～80/20である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が65/35以上では剛性が優れ、85/15以下では耐衝撃性が向上した熱収縮性フィルムを得ることができる。該ブロック共

重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は10～85重量%、好ましくは15～80重量%、更に好ましくは25～75重量%である。ブロック率が10重量%以上では温水融着性に優れ、85重量%以下で低温収縮性が優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。

【0013】

該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率の測定は、ブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルヒドロパーオキサイドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci., 1, 429 (1946) に記載の方法) により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分 (但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている) を用いて、次の式から求めた値を云う。

【0014】

ブロック率 (重量%) = (ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量 / ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量) × 100

該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量は、5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、好ましくは5000～20000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～130000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、更に好ましくは5000～15000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～100000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、とりわけ好ましくは7000～13000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と40000～80000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有する。

【0015】

ビニル芳香族炭化水素のブロック分子量が5000～30000の範囲と35000～150000の範囲に各々少なくとも1つのピーク分子量を有することで、自然収縮性と低温収縮性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの40～8

0重量%、好ましくは45～80重量%、更に好ましくは50～75重量%、とりわけ好ましくは55～75重量%が分子量35000以下である。ビニル芳香族炭化水素ブロックの40～80重量%が分子量35000以下の場合は自然収縮性と低温収縮性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。

【0016】

該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量は、前述の酸化分解方法で得たブロック率の定量に用いたものと同じのビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分のものをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で、分子量を特定するものである。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）用の単分散ポリスチレンをGPCにより、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を作成し、常法（例えば「ゲルクロマトグラフィー＜基礎編＞」講談社発行）に従って算出する。ピーク分子量は、GPC曲線から求めることができ、分子量35000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の割合は、GPC曲線の面積比から求めることができる。

【0017】

本発明に使用するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、テーパー（漸減）状に分布していてもよい。また、該重合体ブロック部分はビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分が複数個共存してもよい。ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量と分子量35000以下の量は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによってコントロールすることができる。

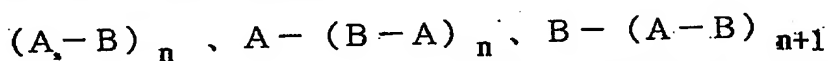
【0018】

具体的な方法としては、（イ）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び／又は（ロ）極性化合物或はランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエ

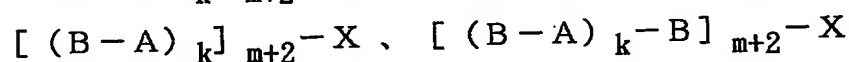
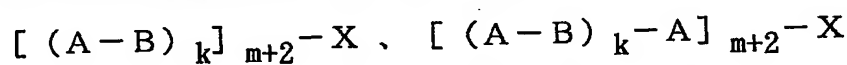
ーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体部分の共役ジエン重合体のミクロ構造は、極性化合物等を所定量添加することによって調整することができる。

【0019】

本発明のブロック共重合体（前記したブロック共重合体成分1～4を含む）のポリマー構造は一般式、



（上式において、 n は1以上の整数、一般的には1～5である。）で表される線状ブロック共重合体、或いは一般式、



【0020】

（上式において、セグメントAはビニル芳香族炭化水素単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体、セグメントBは共役ジエン単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体で、セグメントAとセグメントBのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比はセグメントAにおけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比のほうが、セグメントBにおけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比より大（但しセグメントAがビニル芳香族炭化水素単独重合体である場合を除く）である。セグメントAとセグメントBの好ましいビニル芳香族炭化水素含有量（{ビニル芳香族炭化水素／（ビニル芳香族炭化水素＋共役ジエン）}×100）の差は5重量%以上である。

【0021】

Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1, 3ビス（N, N-グリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、エポキシ化大豆油等のカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。 k 及び m は1～5の整数である。また、Xに複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっていて

も良い。)で表されるラジアルブロック共重合体、或いはこれらのブロック共重合体の任意のポリマー構造の混合物が使用できる。

【0022】

これらのブロック共重合体の好ましい数平均分子量は50000～500000の範囲、好ましくは70000～300000の範囲であり、分子量が異なる複数のブロック共重合体の混合物であっても良い。ブロック共重合体の好ましいメルトフローインデックス(JISK-6870により測定。条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg)は成形加工性の点から、0.1～50g/10min、更に好ましくは1～20g/10minである。分子量とメルトフローインデックスは重合に使用する触媒量により任意に調整できる。

【0023】

ブロック共重合体がブロック共重合体混合物で、前記した成分1～4の組合せの混合物において、成分1と成分2の混合物からなる場合は、成分1が10～90重量%、好ましくは15～85重量%、更に好ましくは20～80重量%であり、成分2は90～10重量%、好ましくは85～15重量%、更に好ましくは80～20重量%である(但し、成分1と成分2の合計量は100重量部)。本発明においては、成分1のビニル芳香族炭化水素含有量は成分2よりも少なくとも3重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上高いことが好ましい。

【0024】

ブロック共重合体が成分1と成分3の混合物からなる場合は、成分1が10～90重量%、好ましくは15～85重量%、更に好ましくは20～80重量%であり、成分3は90～10重量%、好ましくは85～15重量%、更に好ましくは80～20重量%である(但し、成分1と成分3の合計量は100重量部)。本発明においては、成分1のビニル芳香族炭化水素含有量は成分3よりも少なくとも3重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上高いことが好ましい。

【0025】

ブロック共重合体が成分4と成分2の混合物からなる場合は、成分4が10～

90重量%、好ましくは15～85重量%、更に好ましくは20～80重量%であり、成分2は90～10重量%、好ましくは85～15重量%、更に好ましくは80～20重量%である（但し、成分4と成分2の合計量は100重量部）。本発明においては、成分4のビニル芳香族炭化水素含有量は成分2よりも少なくとも3重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上高いことが好ましい。ブロック共重合体が混合物の各成分の組成比及びビニル芳香族炭化水素含有量の差がこの範囲内の場合には剛性、耐衝撃性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。

【0026】

本発明のブロック共重合体は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得ることができる。

本発明に用いるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0027】

共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。本発明のブロック共重合体において、共役ジエンとして、ブタジエンとイソプレンを併用すると、熱成形・加工等におけるゲル生成の少ない組成物を得ることができる。ブタジエンとイソプレンの重量比は、3/97～90/10、好ましくは5/95～85/15、更に好ましくは10/90～80/20である。

【0028】

炭化水素溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン

、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0029】

有機リチウム化合物は、分子中に一個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物である。これらの具体例としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0030】

本発明において、ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率や、分子量が35000以下のビニル芳香族炭化水素ブロックの割合は、ブロック共重合体の製造時におけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンが共重合する過程でのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによりコントロールすることができる。

【0031】

具体的な方法としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び／又は極性化合物あるいはランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。

【0032】

本発明のブロック共重合体を製造する際の重合温度は一般的に -10°C ～ 150°C 、好ましくは 40°C ～ 120°C である。重合に要する時間は条件によって異

なるが、通常は10時間以内であり、特に好適には0.5～5時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどをもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に制限されるものではない。更に重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。

【0033】

本発明のブロック共重合体(I)は、スチレン系樹脂(II)との組成物として使用することができる。本発明のブロック共重合体及びブロック共重合体(I)とスチレン系樹脂(II)からなる組成物は、シート、フィルムや射出成形品等の各種成形材料等に使用することができる。

【0034】

本発明で使用するスチレン系樹脂(II)は、非ゴム変性スチレン系重合体及び／又はゴム変性スチレン系重合体を使用することができる。非ゴム変性スチレン系重合体は剛性改良剤として利用でき、又、ゴム変性スチレン系重合体は剛性、耐衝撃性、滑り性の改良剤として利用できる。スチレン系樹脂(II)の好ましいMFR(G条件で温度200℃、荷重5Kg)は成形加工の点から0.1～50g/10min、好ましくは1～20g/10minである。

【0035】

本発明で使用する非ゴム変性スチレン系重合体は前記のビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマーを重合して得られるものである。ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしては、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸等があげられる。非ゴム変性スチレン系重合体は、ポリスチレン、スチレン- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられるが、特に好ましい非ゴム変性スチレン系重合体はポリスチレン、脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体等であり、これらは単独又は二種以上の混合物として使用できる。

【0036】

本発明で使用する脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体の脂肪族不飽和カルボン酸エステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ 好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ のアルコールとアクリル酸とのエステル、又はメタアクリル酸と炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ 好ましくは炭素数 $C_2 \sim C_{12}$ のアルコールとアクリル酸とのエステル、また α 、 β 不飽和ジカルボン酸、例えばフマル酸、イタコン酸、マレイン酸等と炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ 好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ のアルコールとのモノ又はジエステルから選ばれる少なくとも1種である。

【0037】

好ましい脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体はアクリル酸 n -ブチルとスチレンを主体とする共重合体であり、アクリル酸 n -ブチルとスチレンの合計量が50重量%以上、更に好ましくはアクリル酸 n -ブチルとスチレンの合計量が60重量%以上からなる脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体である。かかる脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体における脂肪族不飽和カルボン酸エステルの含有量は、一般に5～50重量%、好ましくは8～30重量%、更に好ましくは10～25重量%である。また、脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体におけるピカット軟化点は、50～95℃、好ましくは60～90℃、更に好ましくは65～85℃であることが推奨される。ピカット軟化温度は、厚さ3mmに圧縮成形したものを試験片とし、ASTM D-1525に準じて測定（荷重：1Kg、昇温速度：2℃/min）した値である。

アクリル酸 n -ブチルとスチレンを主体とする脂肪族不飽和カルボン酸エステルースチレン共重合体を用いた熱収縮フィルムは収縮性、自然収縮性が良好である。

【0038】

本発明で使用するゴム変性スチレン系重合体はビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとエラストマーとの混合物を重合することによって得られる。ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしては α -メチルスチレン、アク

リロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸等があげられる。

【0039】

又、共重合可能なエラストマーとしては天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ハイスチレンゴム等が使用される。これらのエラストマーはビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマー100重量部に対して一般に3~50重量部使用される。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ゴム変性スチレン系重合体(HIPS)があげられる。

【0040】

本発明のブロック共重合体(I)とスチレン系樹脂(II)の重量比は99/1~20/80、好ましくは95/5~25/75、更に好ましくは90/10~30/70である。ブロック共重合体(I)とスチレン系樹脂(II)の重量比が本発明の範囲内にあつては、耐衝撃性及び剛性のバランスが良好であり、少量のゴム変性ポリスチレン添加することでフィルムに耐ブロッキング性を付与する効果を有する。

【0041】

本発明に使用するブロック共重合体には安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部、更に好ましくは0.1~2重量部添加することによって、ゲル抑制効果を得ることができる。安定剤が0.05重量部未満ではゲルを抑制する効果がなく、3重量部を超えて添加しても本発明以上のゲル抑制効果に寄与しない。

【0042】

本発明のブロック共重合体には*n*-オクタデシル3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

ピオネート] メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 4-ビス- (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン等のフェノール系安定剤の少なくとも1種を (I) と (I') の合計100重量部に対して0.05~3重量部、トリス- (ノニルフェニル) フォスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、2- [[2, 4, 8, 10-テトラキス (1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサフォスフェフィン-6-イル] オキシ] -N, N-ビス [2- [[2, 4, 8, 10-テトラキス (1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサフォスフェフィン-6-イル] オキシ] -エチル] -エタンアミン、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト等の有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部添加することができる。

【0043】

本発明のブロック共重合体には、目的に応じて種々の重合体及び添加剤を添加することができる。好適な重合体としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物、本発明のブロック共重合体とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体樹脂等である。

【0044】

本発明において、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素含有量が60重量%未満、好ましくは10~50重量%で、本発明のブロック共重合体と同様の構造を有するものが使用でき、本発明のブロック共重合体100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部配合することにより、耐衝撃性や伸び等を改善することができる。

【0045】

ブロック共重合体エラストマーの水添物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定され

ない。ブロック共重合体エラストマー中の共役ジエンに基づく不飽和二重結合の70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上が水添されている。一部のみが水添されている場合、一部のみを水添する場合には、水添率が10%以上、70%未満、或いは15%以上、65%未満、所望によっては20%以上、60%未満にすることが好ましい。

【0046】

更に、ブロック共重合体エラストマーの水添物において、水素添加前の共役ジエンに基づくビニル結合（1，2-ビニル結合と3，4-ビニル結合の合計量をビニル結合という）の水素添加率が、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが、熱安定性に優れた熱収縮性多層フィルムを得る上で推奨される。

【0047】

ここで、ビニル結合の水素添加率とは、ブロック共重合体エラストマー中に組み込まれている水素添加前の共役ジエンにもとづくビニル結合のうち、水素添加されたビニル結合の割合をいう。なお、ブロック共重合体エラストマー中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下が推奨される。水添率は、核磁気共鳴装置（NMR）により知ることができる。

【0048】

本発明のブロック共重合体とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体樹脂は、ビニル芳香族炭化水素含有量が60～95重量%、好ましくは65～90重量%で、本発明のブロック共重合体と同様の構造を有するものが使用でき、本発明のブロック共重合体100重量部に対して5～90重量部、好ましくは10～80重量部配合することにより、耐衝撃性や剛性、伸び等を改善することができる。

【0049】

その他の好適な添加剤としては、クマロン-インデン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤が挙げられる。又各種の安定剤、顔料、ブロッキング防

止剤、帯電防止剤、滑剤等も添加できる。尚、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪酸アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリス トール脂肪酸エステル等、又紫外線吸収剤としては、p-tert-ブチルフェニルサ リシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,5-ビス-[5'-tert-ブチルベンゾオキサゾリル-(2)]チオフェン等、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物が使用できる。これらは、一般的に0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%の範囲で用いられる。

【0050】

本発明のブロック共重合体及びその組成物を用いた熱収縮性1軸又は2軸延伸フィルムは、ブロック共重合体を通常のTダイ又は環状ダイからフラット状又はチューブ状に150~250℃、好ましくは170~220℃で押出成形し、得られた未延伸物を実質的に1軸延伸又は2軸延伸する。

【0051】

例えば1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向又は円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルム又はシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、或いは別々に延伸する。

【0052】

本発明においては、延伸温度60~110℃、好ましくは80~100℃で、縦方向及び／又は横方向に延伸倍率1.5~8倍、好ましくは2~6倍に延伸するのが好ましい。延伸温度が60℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性フィルムが得にくく、110℃を超える場合は収縮特性の良好な物が得難い。延伸倍率は用途によって必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で

選定されるが、延伸倍率が1.5倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮包装用として好ましくなく、又8倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異なってもよい。1軸延伸又は2軸延伸の熱収縮性フィルムは、次いで必要に応じて60～105℃、好ましくは80～95℃で短時間、例えば3～60秒間、好ましくは10～40秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。

【0053】

このようにして得られた熱収縮性のフィルムを熱収縮性包装用素材や熱収縮性ラベル用素材として使用するには、延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%、好ましくは10～55%、更に好ましくは15～50%である。熱収縮率がかかる範囲の場合、熱収縮率と自然収縮率のバランスに優れた熱収縮性フィルムが得られる。尚、本発明において65℃の熱収縮率は低温収縮性の尺度であり、1軸延伸又は2軸延伸フィルムを65℃の熱水、シリコンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。本発明においては、上記熱収縮率の範囲において、熱収縮フィルム自体の自然収縮率が2.5%以下、好ましくは2.0%以下、更に好ましくは1.5%以下であることが推奨される。ここで熱収縮フィルム自体の自然収縮率とは、上記熱収縮率の範囲の熱収縮フィルムを35℃で5日間放置し、後述する式により算出した値である。

【0054】

更に、本発明の1軸延伸または2軸延伸フィルムは、延伸方向における引張弾性率が7000～30000 Kg/cm²、好ましくは10000～25000 Kg/cm²であることが熱収縮包装材として必要である。延伸方向における引張弾性率が7000 Kg/cm²未満の場合は収縮包装工程においてヘタリを生じ正常な包装ができず好ましくなく、30000 Kg/cm²を超えるとフィルムの耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0055】

本発明の1軸延伸又は2軸延伸フィルムを熱収縮性包装材として使用する場合

、目的の熱収縮率を達成するために130～300℃、好ましくは150～250℃の温度で数秒から数分、好ましくは1～60秒加熱して熱収縮させることができる。

【0056】

本発明の熱収縮性フィルムは少なくとも3層構造を有する多層積層体であっても良い。多層積層体としての使用形態は、例えば特公平3-5306号公報に開示されている形態が具体例として挙げられる。本発明のブロック共重合体は中間層及び両外層に用いても良い。本発明のブロック共重合体を多層フィルムに使用する場合、本発明のブロック共重合体を使用したフィルム層以外の層は特に制限はなく、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン系重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチル・アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等）アイオノマー樹脂、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、スチレン系重合体等より少なくとも1種選ばれた成分が挙げられるが、好ましくはスチレン系重合体である。

【0057】

スチレン系重合体としては本発明以外のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体、前記したi) スチレン系重合体、ii) 脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体、iii) ゴム変性スチレン系重合体及びABS樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体等があげられる。これらは単独で使用しても、併用使用してもよい。多層フィルムの厚さは20～200μm、好ましくは30～100μmで、内層と両表層との厚みの割合は5/95～45/55、好ましくは10/90～35/65である。

【0058】

本発明の熱収縮性フィルムは、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、菓子類の包装、衣類、文具等の包装等に利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用が挙げられる。

【0059】

取り分け、本発明の1軸延伸熱収縮性フィルムは低温収縮性、剛性及び自然収縮性に優れるため、高温に加熱すると変形を生じる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性等が本発明のブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

【0060】

尚、本発明の熱収縮性フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、スチレンーブチルアクリレート共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（ABS）、メタクリル酸エステルーブタジエンスチレン共重合体（MBS）、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。

【0061】

これらのプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。尚、本発明の熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における65℃の熱収縮率は20%未満、好ましくは10%以下である。従って、本発明において熱収縮性ラベル様として1軸延伸するとは、延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%で延伸方向と直交する方向の熱収縮率が20%未満になる様に延伸処理を施すことを云う。尚、本発明においてフィルムの厚さは一般的に10～300 μ m、好ましくは30～100 μ mの範囲に調整される。

【0062】

【実施例】

以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。表1及び表2にブロック共重合体(I)、表3にスチレン系重合体(II)としてスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体及び汎用ポリスチレンを示した。ブロック共重合体(I)はシクロヘキサン溶媒中n-ブチルリチウムを触媒とし、テトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤として、表1及び表2に示したスチレン含有量(重量%)、ブロック率(重量%)及びブロックスチレンの分子量を有するブロック共重合体(I)を製造した。

【0063】

スチレン含有量はスチレンとブタジエン(イソプレンが入る場合はイソプレンも含む)の添加量で、ブロック率はセグメントAとセグメントBのスチレン含有量で、ブロックスチレンの分子量はセグメントAとセグメントBのスチレン含有量、量比で調整した。ブロック共重合体A-1は次のように製造した。攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下で1,3-ブタジエン12.5重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.049重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部を添加し、75℃で15分間重合した。次にスチレン13.2重量部と1,3-ブタジエン1.5重量部を含むシクロヘキサン溶液を10分間連続的に添加して75℃で重合した後、5分間保持する工程を繰り返し5回行った。

【0064】

次にスチレン14重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で20分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

【0065】

ブロック共重合体A-6は組成が異なる成分1と成分2の2種類からなり、次のように製造した。

成分1は攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下で1, スチレン

12重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.041重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部を添加し、75℃で20分間重合した。次にスチレン50重量部と1,3-ブタジエン10重量部とイソプレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を10分間連続的に添加して75℃で重合した後、30分間保持した後、スチレン25重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で20分間重合した。

【0066】

その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止した。成分2は攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン8重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.09重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.02重量部を添加し、75℃で15分間重合した。

【0067】

次にスチレン40重量部と1,3-ブタジエン12.8重量部とイソプレン19.2重量部を含むシクロヘキサン溶液を5分間連続的に添加して75℃で30分間保持した後、スチレン20重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で20分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止した。成分1と成分2を重量比で60/40で混合した後、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体A-6を得た。A-2~A-5及びA-7、8も同様な方法で製造した。

【0068】

また、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体B-1は、攪拌器付き10Lオートクレーブに、スチレンとアクリル酸n-ブチルを表2に示す比率で5kg添加し、同時にエチルベンゼン0.3kgと、MFRを調整するため1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを所定量仕込み、110~150℃で2~10時間重合後、ベント押出機で未反応スチレン、アクリル酸n-ブチル、

エチルベンゼンを回収して製造した。因みに、B-1のMFRは3.0であった。

【0069】

(測定・評価方法)

実施例及び比較例に記載した測定、評価は以下の方法で行った。

1) ブロック率

ブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキシドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci., 1, 429 (1946) に記載の方法) により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分 (但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている) を用いて、次の式から求めた。

$$\text{ブロック率 (重量\%)} = (\text{ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量} / \text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}) \times 100$$

【0070】

2) ブロックスチレンピーク分子量

1) で得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分をテトラヒドロフラン溶媒に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、定法により得た。ピーク分子量はGPC用単分散ポリスチレンをGPC測定し、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を基に、測定したクロマトチャートからピーク分子量を読み取った。

【0071】

3) ブロックスチレンの35000以下の量

2) で得たクロマトチャートから、分子量分布曲線の全面積を求め、分子量35000以下の面積を分子量分布曲線の全面積で除した値を百分率で表した。

4) 引張弾性率

JIS K-6732に準拠し、延伸方向の値を示した。単位はKg/cm²

5) 65℃収縮率

延伸フィルムを65℃のシリコンオイル中に5分間浸漬し、次式により算出した。熱収縮率(%) = $(L - L_1) / L \times 100$ 、L: 収縮前の長さ、L₁: 収縮後の長さ。

【0072】

6) 自然収縮率

80℃で測定した収縮率が40%の延伸フィルムを35℃で5日間放置し、次式により算出した値である。

自然収縮率(%) = $(L_2 - L_3) / L_2 \times 100$ 、

L₂: 放置前の長さ、L₃: 放置後の長さ。

自然収縮率が小さいほど、自然収縮性は優れる。

【0073】

7) パンクチャー衝撃強度

JIS P-8134に準拠、単位はKg・cm。

8) 温水融着性

延伸フィルムを直径約8cmのガラス瓶に巻き付け、70℃温水中に3本俵積みで5分間放置し、フィルムの融着状態を目視判定した。判定基準は7◎は全く融着していない、○は僅かに融着しているがすぐ離れる、×は融着してすぐには離れない。

9) H a z e

延伸前のシート表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D1003に準拠して測定した。

【0074】

【実施例1～8、比較例1、2】

熱収縮性フィルム性能の測定は、表4に示したブロック共重合体: A-1～A-8、他のブロック共重合体: B-4 (旭化成社製スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体タフプレン126) 及びB-5 (旭化成社製スチレン-ブタジエン系水添ブロック共重合体タフテック1041)、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体: B-1、B-2、汎用ポリスチレン: B-3 (エーアンド・エム

スチレン株式会社製 A&Mポリスチレン685)の種類と量の組成物を40mm押出機を用いて200℃で厚さ0.25mmのシート状に成形し、その後延伸温度を100℃(比較例5は100℃で延伸不可のため、110℃で延伸した)として、テンターを用いて横軸に延伸倍率を5倍に1軸延伸して厚さ約60μmの熱収縮性フィルムを得た。この熱収縮性フィルムのフィルム性能を表4に示した。本発明の熱収縮性フィルムの性能は引張弾性率で表される剛性、65℃収縮率で表される低温収縮性、自然収縮性、パンクチャー衝撃強度で表される耐衝撃性、温水融着性、Hazeで表される透明性に優れていることが分かる。尚、表4に示したシート、フィルム性能は上記の方法で行った。

【0075】

【表1】

表1

	スチレン含量 (重量%)	ブタジエン/イソプレン (重量比)	ブロック率 (重量%)	ブロックスチレンのピーク 分子量	ブロックスチレンの 35000以下の量 (重量%)
A-1	80	100/0	52	①12000 ②70000	63
A-2	75	50/50	45	①9000 ②42000	67
A-3	71	30/70	32	①9000 ②50000	71
A-4	62	100/0	8	①9000 ②29000	79
A-5	93	50/50	86	①13000 ②170000	12

【0076】

【表2】

表2

	スチレン含量 (重量%)	成分 (重量%)	スチレン含量 (重量%)	ブタジエン/イソプレン (重量比)	ブロックスチレンのピーク 分子 量		ブロック率 (重量%)	ブロックスチレンの 35000以下の量 (重量%)
A-6	79	(成分1) 60	87	40/60	①23000	②108000	64	51
		(成分2) 40	68	40/60	①12000 ②43000			
A-7	77	(成分1) 50	87	40/60	①23000	②108000	52	58
		(成分3) 50	67	50/50	①21000			
A-8	78	(成分4) 45	90	30/70	①26000	②43000	32	72
		(成分2) 55	68	40/60	①12000 ②43000			

【0077】

【表3】

表3

	スチレン含量 (重量%)
B-1	79
B-2	88
B-3	100

- ・B-1、2: スチレン-アクリル酸 n -ブチル共重合体
- ・B-3: A&Mポリスチレン685(エー・アンド・エム スチレン株式会社製)

【0078】

【表4】

表4

配 合 組 成	実施例											比較例2
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例1		比較例2
ブロック共重合体(I)	A-1	A-2	A-3	A-3	A-2	A-6	A-7	A-8	A-4	A-4		A-5
の種類と量(重量%)	100	100	80	75	90	94	96	100	100	100		100
スチレン系樹脂(II)等	-	-	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	-	-	-		-
の種類と量(重量%)	-	-	20	25	10	6	4	-	-	-		-
引張弾性率 (Kg/cm ²)	16800	15200	17100	17600	16900	16300	15800	16300	8600	8600		20800
バンクチャー衝撃強度 (Kg・cm)	11	18	9	8	10	12	12	9	20以上	20以上		2以下
Haze(%)	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	0.5	0.9	0.3	0.3	0.3		0.3
65℃収縮率(%)	24	31	27	23	19	23	19	28	38	38		4
自然収縮率(%)	0.13	0.08	0.11	0.14	0.22	0.12	0.20	0.11	1.4	1.4		6.2
温水融着性	○	○	○	◎	◎	○	○	○	×	×		◎

・B-4:タフブレン126(旭化成(株)社製)

・B-5:タフテック1041(旭化成(株)社製)

【0079】

【発明の効果】

本発明のブロック共重合体を使用した熱収縮性フィルムは透明で剛性、自然収縮性、低温収縮性、温水融着性及び耐衝撃性に優れることから、フィルムの薄肉化と寸法安定性及び低温収縮性を同時に達成でき、飲料容器包装やキャップシール及び各種ラベル等に好適に利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 飲料容器包装やキャップシール等に好適で、低温収縮性、自然収縮性、剛性等に優れ、薄肉化と寸法安定性及び低温収縮性に優れた熱収縮性フィルムを提供すること。

【解決手段】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が65/35～85/15であるブロック共重合体であって、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率が10～85重量%で、ビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量が5000～30000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量と35000～150000の範囲に少なくとも1つのピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素ブロックの40～80重量%が分子量35000以下であるブロック共重合体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-026606
受付番号 50300172943
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成15年 2月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 2月 4日

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100094709

【住所又は居所】 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィス
ハイツ 松籟国際特許事務所

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116713

【住所又は居所】 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィス
ハイツ

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【住所又は居所】 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィス
ハイツ

【氏名又は名称】 小松 純

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社